Über

μ-α-Di-Phenyl-β-Äthyl-Imidazole,

deren Homologe,

und einige ketosubstituierte Benzamidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Karl Laudon

aus Frankfurt a. O.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinem unvergesslichen Vater

und seiner teuren Mutter

in Dankbarkeit

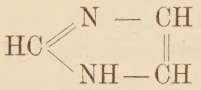
gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0043

Unter den fünfgliedrigen Ringsystemen, welche neben Kohlenstoff auch Stickstoffatome als Glieder enthalten, ist das Pyrazol, die Muttersubstanz des praktisch wichtigen Antipyrins, vielfach bearbeitet worden,[1] während man dem isomeren Imidazol bezw. Glyoxalin, das viel früher aufgefunden wurde, weniger Interesse geschenkt hat, so dass erst 31 Jahre nach seiner Entdeckung durch Debus die jetzt für das Imidazol gebräuchliche Formel

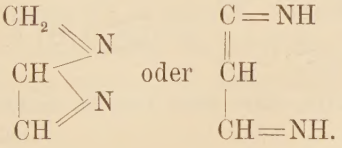


allgemein anerkannt wurde.

Debus[2] erhielt im Jahre 1858 durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal als Hauptprodukt das Glyoxalin $C_3H_4N_2$, dessen Entstehung er durch die Formel ausdrückte:

$$2C_2O_2H_2 + 2NH_3 = 2H_2O + HCOOH + C_3H_4N_2.$$

G. Wyss[3] untersuchte den Körper näher, reinigte ihn durch fraktionierte Destillation und gab ihm zunächst die Formel:

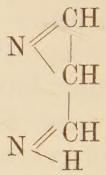


[1] Cohn, Pyrazolderivate.

[2] Ann. 107, 199.

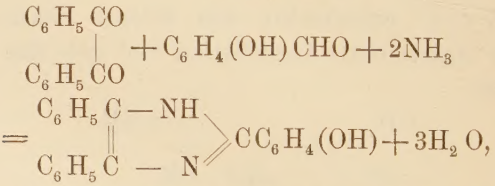
[3] Ber. 9, 1543.

Sein Schmelzpunkt lag bei 88° bis 89° C., sein Siedepunkt bei 255° C. Durch sein indifferentes Verhalten gegen Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl[1] erwies er sich als tertiäre Base, während die leichte Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Alkyl auf das Vorhandensein einer Imidgruppe hindeutete. Da G. Wyss ferner aus der Verbindung durch Behandeln mit Brom Tribromglyoxalin erhielt, wodurch die Gleichartigkeit dreier Wasserstoffatome bewiesen wurde, so änderte er die anfangs aufgestellte Formel in eine andere von folgender Konstitution



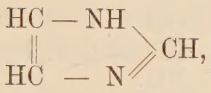
um.

Die etwas später von Heinrich Goldschmidt[2] zur Aufklärung der Formel unternommenen Versuche, durch trockne Destillation des Methylglyoxalinmethyloxydhydrates zu stickstoffärmeren oder stickstofffreien Verbindungen zu gelangen, übergehe ich und wende mich den Erörterungen von Japp[3] zu, welcher Oxy-Lophin (ein Derivat des Triphenylglyoxalins) aus Benzil, Oxybenzaldehyd und Ammoniak darstellte,



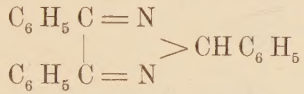
und dem Glyoxalin eine dem Lophin analoge Constitution zuschrieb,

[1] Ber. 10, 1365.
[2] Ber. 14, 1845.
[3] Ber. 14, 1269.



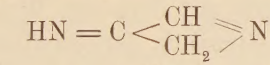
welche besonders geeignet ist, die Bildung von Methylglyoxalin, Glyoxalinsilber und Tribromglyoxalin zu erklären.

Radziszewski[1] hielt es dagegen wegen der leichten Bildung des Lophins aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak für wahrscheinlicher, dass der Anhydrobase die symmetrische Formel



zukomme.

Unterdessen fand O. Wallach,[2] dass das Oxalmethylin identisch mit Methylglyoxalin sei, indem er verschiedene Derivate des Methylglyoxalins mit denen des Oxalmethylins verglich; er konnte sich jedoch mit der von Japp aufgestellten Formel nicht einverstanden erklären,[3] weil sie die von ihm beobachtete Bildungsweise des Oxalmethylins unerklärt liess, er hielt vielmehr die mit Rücksicht auf seine Beobachtungen aufgestellte Formel



aufrecht, trotzdem er auch die Vorzüge der Japp'schen Formel voll anerkannte.

Für die vorliegende Abhandlung von geringerer Wichtigkeit sind die Versuche von Radziszewski[4] aus den Homologen des Glyoxalins das Oxaläthylin etc. darzustellen, nur möchte ich erwähnen, dass er statt Glyoxal, Acetaldehyd und Ammoniak, die er früher[5] benutzt hatte, Glyoxal und Aldehydammoniak anwendete.

---

[1] Ber. 14, 1493.
[2] Ber. 15, 645.
[3] Ber. 16, 534.
[4] Ber. 16, 488.
[5] Ber. 15, 2706.

$$C_2H_2O_2 + 2CH_3C\begin{matrix}OH\\H\\NH_2\end{matrix} = C_4H_6N_2 + C_2H_4O + 3H_2O$$

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Wohl und Marckwald brachten nun im Jahre 1889 Aufklärung über die Struktur des Glyoxalins[1] und zwar folgendermassen. Sie stellten aus Methylsenföl und Amidoacetal den Acetalyl-Methylthioharnstoff dar

$$\begin{matrix}NHCH_3\\|\\CS\\|\\NHCH_2CH(OC_2H_5)_2,\end{matrix}$$

welcher beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol in n-Methyl-imidazolyl-μ-merkaptan überging:

$$\begin{matrix}&&CH_3\\&&N\\HSC&\diagup&&\diagdown&CH\\\|&&&&\|\\N&-&&-&CH.\end{matrix}$$

Dies ergab mit verdünnter Salpetersäure glatt Methylimidazol, welches sich mit dem von Wallach[2] aus Jodmethyl, Ätzkali und Glyoxalin dargestellten Methylglyoxalin identisch erwies.

Es wurde also hierdurch die von Japp aufgestellte Formel

$$\begin{matrix}&&N&-&CH\\HC&\diagup&&&\|\\&\diagdown&NH&-&CH,\end{matrix}$$

gemäss welcher die Glyoxaline als Imidazole erscheinen, bewiesen.

Einen wesentlichen Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens der Imidazole lieferte Bamberger[3] im Jahre 1893.

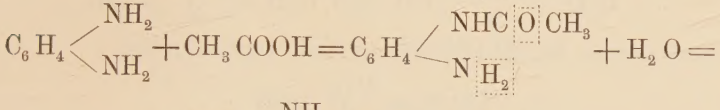
---

[1] Ber. 22, 568.

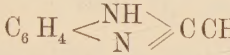
[2] Ann. 214, 257.

[3] Ann. 273, 267; Ber. 25, 274.

Zurückgreifend auf Hobrecker's Darstellung der Benzimidazole[1] oder Anhydrobasen aus Orthodiaminen und Carbonsäuren

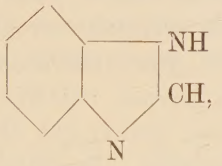


$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_3COOH = C_6H_4\begin{matrix}NHC\,O\,CH_3\\N\,H_2\end{matrix} + H_2O =$$

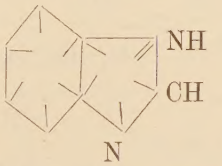


$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>C\,CH_3 + H_2O,$$

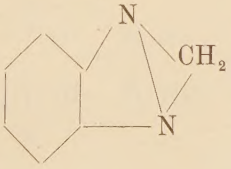
und in Übereinstimmung mit der von diesem aufgestellten Formel



nahm er für den Fünfring die centrische Bindung, analog derjenigen im Sechsring, an



Das Stickstoffatom der Imidgruppe ist danach fünfwertig, im Gegensatz zum zweiten dreiwertig funktionierenden Stickstoffatom, die Basicität der Imidazole ist demnach nur auf das letztere zurückzuführen, denn das andere vermag wegen der Pentavalenz keine Addenden mehr aufzunehmen. Die verschiedenen Funktionen der beiden Stickstoffatome, welche eine von O. Fischer[2] angenommene symmetrische Bindung



[1] Ann. 208, 209, 210.

[2] Ber. 22, 645.

absolut ausschliessen, bewies Bamberger einerseits durch die Bildung von Metallderivaten,

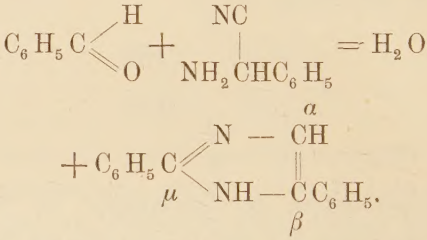
$$C_6H_4<\begin{matrix}NAg\\N\end{matrix}>CH \text{ und } C_6H_4<\begin{matrix}NNa\\N\end{matrix}>CH,$$

andrerseits durch Darstellung von Imidchloriden

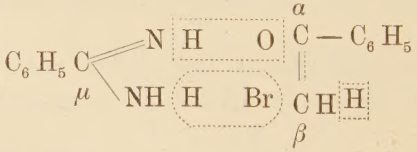
$$C_6H_4<\begin{matrix}NCl\\N\end{matrix}>CH,$$

indem er das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Chlor ersetzte.

Einige Jahre später stellten Fischer und Minovici[1] mittelst einer anderen Synthese ein Diphenylimidazol dar aus Benzaldehyd und Phenylaminoacetonitril, einen bei 162° C. schmelzenden Körper, der sich deshalb als β-μ-Diphenyl-Imidazol erwies, weil er mit dem aus β-μ-Diphenyl Oxazol durch Ammoniak dargestellten β-μ-Imidazol identisch war.



Eine von Weppner[2] aus Benzamidin und Bromacetophenon dargestellte, dem Diphenylimidazol als isomer angesprochene Verbindung ist wegen ihres anderen Schmelzpunktes als α-μ-Diphenyl-Imidazol erkannt worden; es ist demnach die Ringbildung in folgender Weise vor sich gegangen:

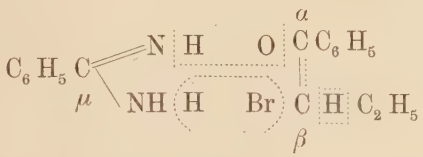


[1] Ber. 29, 2, 2097.

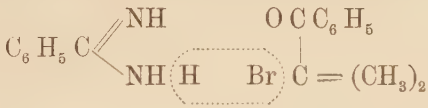
[2] Weppner, Inaug.-Diss. Rostock 1899.

In der folgenden Abhandlung beweise ich:

1) dass aus Benzamidin und α-Brom-n-propyl-phenylketon ein trisubstituiertes Imidazol entsteht,



2) dass bei Anwendung von Bromisopropyl-phenylketon kein Ringschluss erfolgt, weil ein für die Bildung des austretenden Wassers erforderliches Wasserstoffatom fehlt, sondern sich nur ein substituiertes Benzamidin bildet:



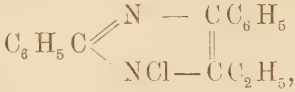
Theoretischer Teil.

I.

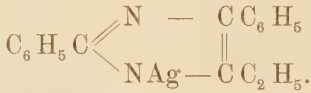
Die aus Benzamidin und α-Brom-n-propylphenylketon resp. α-Brom-n-propyltolylketon dargestellten Verbindungen

und

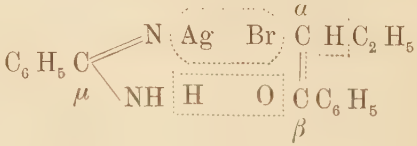
besassen die den Imidazolen zukommenden Eigenschaften. Basisches Verhalten zeigten sie durch Bildung von salzsauren Salzen bezw. Platindoppelsalzen. Für die sekundäre Natur der Basen sprachen einerseits die Bildung von Chlorimiden,



andrerseits die Bildung von Metallsalzen

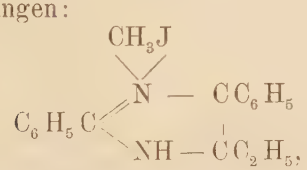


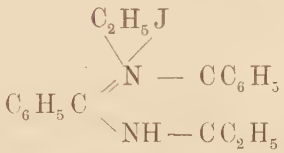
Bisher hatte ich bei allen Kondensationen μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol resp. μ-Phenyl-α-tolyl-β-äthyl-Imidazol erhalten, ich suchte daher die Reaktion in anderem Sinne zu erzwingen, indem ich Benzamidinsilber auf das Bromketon einwirken liess, in dem Glauben, es würde sich nach folgendem Schema

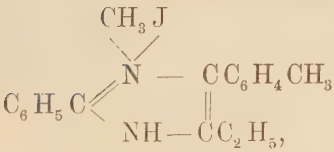


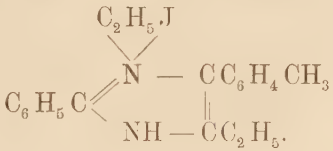
μ-Phenyl-β-tolyl-α-äthyl-Imidazol bilden. Ich wendete anfangs einen Überschuss von Benzamidinsilber an und erhielt hauptsächlich ein Silbersalz, welches keinen weiteren Aufschluss gab; bei einem zweiten Versuche nahm ich den Molekulargewichten entsprechende Mengen, die ich mit Benzol lange Zeit am Rückflusskühler erhitzte. Ich erhielt hieraus nach Reinigung der ausgeschiedenen weissen Masse ein Produkt, welches denselben Schmelzpunkt wie das μ-Phenyl-α-tolyl-β-äthyl-Imidazol zeigte (215° C.), es war also der erwartete Körper nicht entstanden.

Die Additionsfähigkeit des Stickstoffs wies ich nach, indem ich die Basen in Methylakohol löste und mit Halogenalkyl kochte; ich kam so zu folgenden Verbindungen:

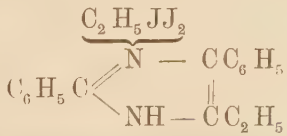








Liess ich die Jodalkyle unter Druck auf die Basen einwirken, so erhielt ich neben den erwähnten Körpern geringe Mengen von jodreicheren Verbindungen, welche den von Hübner[1] dargestellten Perjodiden vielleicht analog zusammengesetzt waren. Es würden dann Verbindungen von der Form



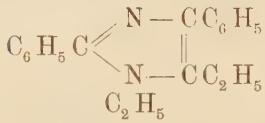
entstanden sein; es könnte jedoch auch der Wasserstoff der

[1] Ann. 210, 359.

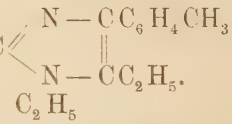
Imidgruppe durch Jod ersetzt worden sein. Eine bestimmte Entscheidung dieser Frage lassen die von uns erhaltenen Analysenresultate bis jetzt nicht zu.

Ferner versuchte ich, in allen diesen Additionsprodukten das Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen, indem ich sie mit feuchtem Silberoxyd behandelte, es gelang mir jedoch nicht, die Ammoniumbasen zu isolieren, und ich beschränkte mich darauf, sie durch Bildung und Analyse ihrer Chloroplatinate zu charakterisieren.

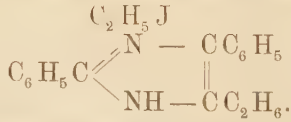
Wurde bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Jodäthyladditionsprodukte das Filtrat zur Trockene verdampft, so erhielt ich statt der Ammoniumbasen durch Wasserabspaltung die am Stickstoff äthylierten Basen:



und



Durch Einleiten von Salzsäuregas in die mit feuchtem Silberoxyd behandelten Lösungen der Jodalkyladditionsprodukte bildete sich das entsprechende Chloralkylprodukt und durch Zugabe von starker Jodwasserstoffsäure entstand wieder das Jodalkylprodukt vom Schmelzpunkt 220° C.

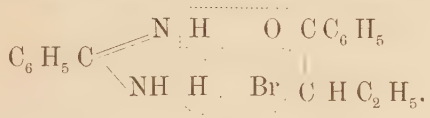


Es ist dies ein Beweis dafür, dass in den (mit Silberoxyd behandelten) Lösungen die Ammoniumbasen als solche wirklich vorhanden gewesen und erst später beim Erhitzen unter Wasserabspaltung zersetzt worden sind.

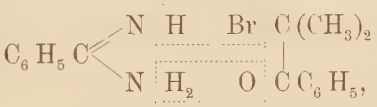
II.

Bei der oben angegebenen allgemeinen Darstellungsweise der Imidazole tritt ein Wasserstoffatom der Amingruppe mit dem Halogenatom des halogenisierten Ketons

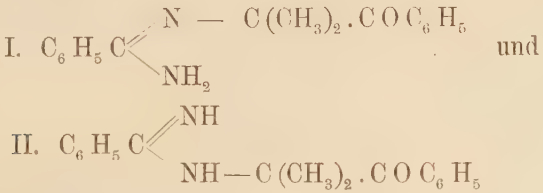
in Form von Halogenwasserstoffsäure aus, während das Keton-Sauerstoffatom ein Wasserstoffatom des Imidrestes und ein Wasserstoffatom der ihm benachbarten substituierten Methylgruppe unter Bildung von Wasser aufnimmt.



Es war nun interessant, zu ermitteln, wie die Einwirkung des Bromisopropylphenylketons auf Benzamidin verlaufen würde. Hier konnte, da kein Wasserstoffatom, sondern nur Methyle an das der Karbonylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebunden sind, die Reaktion nicht in obigem Sinne verlaufen. Würde hier ein Ringschluss erfolgen, so hätte sich folgende Verbindung bilden können:

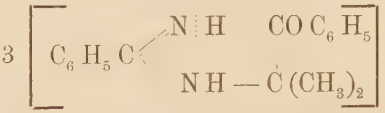


doch belehrten mich die zahlreichen, auch nach dem Messinger'schen Verfahren mit Chromsäure und Schwefelsäure ausgeführten Verbrennungen eines anderen. Es blieb mir nur die Wahl zwischen den zwei Formeln:



Mit Rücksicht auf die Formel I versuchte ich nun, einen Ringschluss herbeizuführen und den Sauerstoff des Carbonyls mit dem Wasserstoff der Amingruppe als Wasser abzuspalten. Nach mehreren Versuchen, die ohne Resultat blieben, und auf die ich später eingehen will, unterwarf ich den Körper der trocknen Destillation. Ich beobachtete dabei das Entweichen von Dämpfen, die

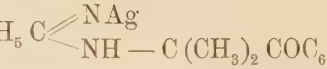
nach Benzaldehyd rochen, und behielt beim Erhitzen auf 300° als Rückstand eine Masse, aus der ich einen bei 230° C. schmelzenden Körper (Kyaphenin) isolierte. Unter Zugrundelegung der Formel II hätte die erwähnte Zersetzung so verlaufen können:



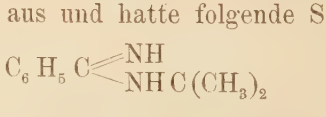
$$= (C_6H_5CN)_3 + 3\,C_6H_5COC(CH_3)_2NH_2 \quad \text{Kyaphenin.}$$

Das im Kolben zurückbleibende Produkt erwies sich durch Schmelzpunkt und Analyse, der formulierten Zersetzung entsprechend, als Kyaphenin.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der Formel II bezw. für das Vorhandensein der sauren Imidgruppe lieferte die Darstellung eines Silbersalzes. Die mit wenig Ammoniak versetzte alkoholische Lösung schied durch Silbernitratlösung einen weissen voluminösen Körper aus von der Struktur



Um das Vorhandensein der Ketongruppe festzustellen, versetzte ich die essigsaure Lösung dieses Kondensationsproduktes mit Phenylhydrazin; das Hydrazon schied sich beim Erkalten der erhitzten Flüssigkeit in Form gelber Nadeln aus und hatte folgende Struktur:



Experimenteller Teil.

Die zur Bildung der Kondensationsprodukte notwendigen Ketone stellte ich aus α-Brom-n-butyrylbromid bezw. α-Brom-isobutyrylbromid und Benzol bezw. Toluol nach den Vorschriften von Collet[1] mit Hülfe von Aluminiumchlorid dar. Ich erhielt dadurch folgende Ketone:

1) α-Brom-n-propylphenylketon

$$C_2H_5CH\begin{cases}Br\\ CO\,C_6H_5.\end{cases}$$

Sdp. 165°—170° C. bei 26 mm Druck.

2) α-Brom-n-propyltolylketon

$$C_2H_5CH\begin{cases}Br\\ CO\,C_6H_4\,CH_3.\end{cases}$$

Sdp. 170°—172° C. bei 25 mm Druck.

3) α-Brom-isopropylphenylketon

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}Br\\ CO\,C_6H_5.\end{matrix}$$

Sdp. 130° C. bei 15 mm Druck
oder 110° C. bei 10 mm Druck.

[1] Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17, 66—80.

4) α-Bromisopropylchlorphenylketon

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}Br\\ CO\,C_6H_4\,Cl.\end{matrix}$$

Sdp. 70°—75° C. bei 10 mm Druck.

5) α-Bromisopropyltolylketon

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}Br\\ CO\,C_6H_4\,CH_3.\end{matrix}$$

I.

μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol.

$$C_6H_5C\begin{matrix}\overset{\alpha}{N-C.C_6H_5}\\ {}_{\mu}\quad NH-\underset{\beta}{C.C_2H_5}.\end{matrix}$$

2 Mol. Benzamidin (entsprechend 6 g) gewann ich aus salzsaurem Benzamidin $C_6H_5CNH_2NH,\ HCl.H_2O$, indem ich die berechnete Menge (7 g) des letzteren in lauwarmem Wasser löste, durch konzentrierte Natronlauge im Scheidetrichter die Base abschied und mit Chloroform ausschüttelte. Die mit Ätzkali getrocknete Lösung der Base wurde darauf zu 5 g (1 Mol.) α-Brom-n-propylphenylketon hinzugefügt. Alsbald konnte man an der auftretenden Erwärmung den Beginn der Reaktion bemerken, welche durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt wurde. Der Vorgang wird durch folgende Formel erklärt:

$$2C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}+\begin{matrix}OCC_6H_5\\ |\\ BrCHC_2H_5\end{matrix}=C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\,HBr+H_2O$$

$$+C_6H_5C\begin{matrix}N-CC_6H_5\\ |\\ NH-CC_2H_5.\end{matrix}$$

Nach Abdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade hinterblieb zunächst ein dickflüssiges Öl, aus welchem

durch öfteres Auswaschen mit Wasser das gebildete bromwasserstoffsaure Benzamidin entfernt wurde. Durch Reiben mit einem Glasstabe wurde die Masse beim Abkühlen fest und bröcklich und wurde auf Thonplatten getrocknet. Um dieselbe zur Krystallisation zu bringen, löste ich sie in Alkohol, fügte bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu und liess erkalten, wobei sich feine, weisse, zu Flocken vereinigte Nadeln abschieden, welche von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und auf Thonplatten getrocknet wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mittelst Alkohol und Wasser blieb der Schmelzpunkt bei 193° C. konstant. Die Ausbeute betrug 3,5 g. Der in feinen weissen Nadeln krystallisierende Körper war geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in wasserfreiem Äther, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

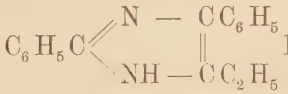
0,1263 g Substanz lieferten 0,3791 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1418 g Substanz lieferten 14 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C 82,25 %	81,86 %
H 6,45 %	7,02 %
N 11,29 %.	11,07 %.

Salzsaures μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol.



Ungefähr 1 g μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol wurden durch Kochen am Rückflusskühler in wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung Salzsäuregas, das vorher durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet worden

war, eingeleitet. Alsbald schieden sich weisse, harzige Massen ab, welche nach dem Trocknen fest wurden und sich aus ihrer Lösung in siedendem Wasser in Form von weissen Krystallen abschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 142 ° C.

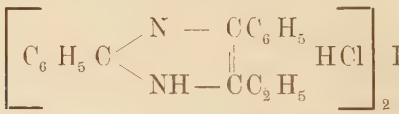
Chlorbestimmung nach Volhard

von $(C_6H_5)_2C_3NNH(C_2H_5)$, HCl.

0,1142 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit 10,0 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung versetzt. Zum Zurücktitrieren des überschüssigen Silbers wurden 6,1 ccm $^1/_{10}$ norm. Rhodanammoniumlösung verbraucht.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl 12,47 %.	12,12 %.

Das Chloroplatinat des μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazols.



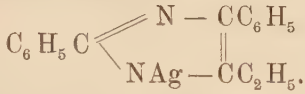
Das salzsaure Salz der Base wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten eine genügende Menge zehnprozentiger Platinchloridlösung hinzugefügt. Alsbald krystallisierten feine, goldgelbe, mattglänzende Nadeln aus, welche beim Aufkochen mit Wasser sich zersetzten. Sie wurden daher zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet.

Platinbestimmung.

0,1792 g Substanz lieferten, im Tiegel geglüht, 0,0373 g Platin.

Berechnet für $C_{34}H_{34}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt. 21,50 %.	20,81 %.

μ-α-Diphenyl-β-Athyl-Imidazol-Silber.



Ich löste etwa 0,5 g μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol in Alkohol, fügte zur erkalteten Lösung einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit und 1 bis 1,5 g einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat. Der voluminöse weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und im Trockenschrank bei 75° bis 90° C. getrocknet.

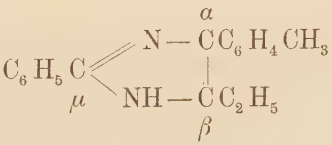
Silberbestimmung.

0,1512 g Substanz, im gewogenen Tiegel geglüht, lieferten 0,0462 g Silber.

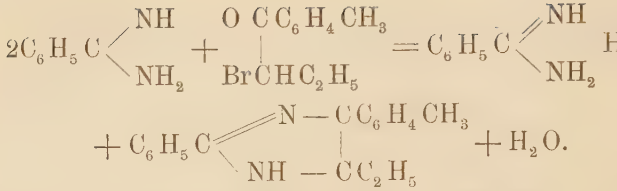
Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Ag$:	Gefunden:
Ag 30,42 %.	30,55 %.

Zur Darstellung des

μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-Äthyl-Imidazols



erhitzte ich 2 Mol. Benzamidin (7,0 g), welches, wie vorher angegeben, dargestellt worden war, mit 1 Mol. α-Brom-n-propyltolylketon (5 g), in Chloroform gelöst, mehrere Stunden am Rückflusskühler und erhielt nach Abdampfen des Chloroforms und Auswaschen des entstandenen bromwasserstoffsauren Benzamidins ein dickes Öl, welches beim Abkühlen erstarrte und zwischen Thonplatten gepresst und getrocknet wurde. Das Kondensationsprodukt hatte sich nach folgender Gleichung gebildet:



Es schied sich aus seiner Lösung in Alkohol durch Hinzufügen von Wasser in Form feiner weisser Nadeln aus, welche bei 215° C. schmolzen. Wie die homologe Phenyl-Verbindung, so war auch die Tolyl-Verbindung in Wasser unlöslich, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol.

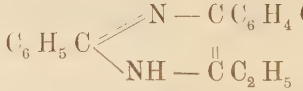
Stickstoffbestimmung.

0,1503 g Substanz lieferten bei 23° C. und 765 mm Druck 14,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N 10,68 %.	10,90 %.

Analog der entsprechenden Phenylverbindung erfolgte die Darstellung des

salzsauren μ-Phenyl-α-Tolyl-β-Äthyl-Imidazols.



Nachdem ich die Base in wasserfreiem Äther gelöst und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet hatte, liess ich die gebildeten harzigen Massen im Exsikkator stehen und krystallisierte sie aus heissem Wasser um. Das getrocknete weisse Krystallpulver schmolz bei 205° C.

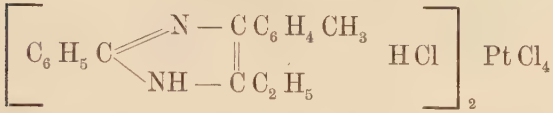
Chlorbestimmung nach Volhard

von $C_6H_5(C_6H_4CH_3)C_3NNH(C_2H_5)$, HCl.

0,1328 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit 10 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung versetzt. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung waren 5,7 ccm $^1/_{10}$ norm. Rhodanammoniumlösung erforderlich.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl 11,89 %.	11,49 %.

Das Chloroplatinat des μ-Phenyl-α-Tolyl-β-Äthyl-Imidazol



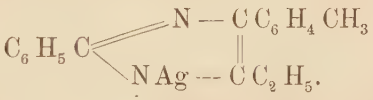
wurde in derselben Weise wie das vorgenannte Chloroplatinat aus dem salzsauren Salz der Base mittelst Platinchloridlösung dargestellt, war jedoch etwas dunkler gefärbt und wurde, da es sich ebenfalls beim Kochen mit Wasser zersetzte, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Platinbestimmung:

0,1321 g Substanz ergaben beim Glühen 0,0271 g Platin.

Berechnet für $C_{36}H_{38}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt 20,87 %.	20,51 %.

μ-Phenyl-α-Tolyl-β-Äthyl-Imidazol-Silber.



Zur Lösung von μ-Phenyl-α-tolyl-β-äthyl-Imidazol in Alkohol gab ich einige Tropfen Ammoniak und konzentrierte Silbernitratlösung. Auch hier schieden sich weisse Flocken aus, welche ebenfalls mit Alkohol tüchtig gewaschen und im Trockenschrank getrocknet wurden.

Silberbestimmung

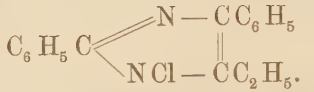
von $C_6H_5(C_6H_4CH_3)C_3NNAg(C_2H_5)$.

0,1848 g Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0536 g Silber.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2Ag$:	Gefunden:
Ag 29,26 %.	29,01 %.

Ersatz des Wasserstoffs der Imid-Gruppe durch Chlor.

μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-n-Chlorimidazol.



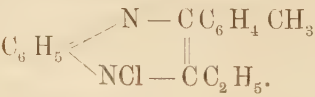
In einem 500 ccm Wasser fassenden Erlenmeyer-Kolben löste ich etwa 2 g μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol in 10 ccm verdünnter Essigsäure durch Kochen und verdünnte die Lösung mit dem zehnfachen Volumen Wasser. Andererseits schüttelte ich in einem zweiten Kolben Chlorkalk mit Wasser und filtrierte die entstandene konzentrierte Chlorkalklösung. Nachdem ich hierauf die verdünnte Lösung der Base in einer Mischung von Eis und Kochsalz bis auf 0° C. abgekühlt hatte, goss ich nach und nach, unter kräftigem Rühren mit einem Glasstabe, die Chlorkalklösung hinzu, indem ich darauf achtete, dass die Temperatur möglichst auf 0° C. verblieb. Die sich ausscheidende gelbe, harzige Masse, welche teilweise fest an der Kolbenwand haftete, sammelte ich auf Thonplatten und musste sie, da sie sich leicht zersetzte, möglichst schnell trocknen, was ich durch Absaugen im Exsikkator erreichte. Es entstand so eine spröde, gelbe Substanz, die sich leicht pulverisieren liess und bei 82° C. schmolz.

Chlorbestimmung:

0,1304 g Substanz lieferten 0,0640 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl 12,56 %.	12,14 %.

μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-Äthyl-n-Chlorimidazol.



In genauer Übereinstimmung mit der Darstellungsweise des vorigen Chlorimids versetzte ich eine mit

Wasser stark verdünnte Lösung des μ-Phenyl-α-tolyl-β-äthyl-Imidazols in Essigsäure unter Umrühren mit konzentrierter Chlorkalklösung. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator schmolz das gleichfalls hellgelb gefärbte Chlorimid bei 90° C.

Chlorbestimmung:

0,2310 g Substanz lieferten 0,1059 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl 11,93 %.	11,34 %.

Einwirkung von Benzamidinsilber auf α-Brom-n-propyltolylketon.

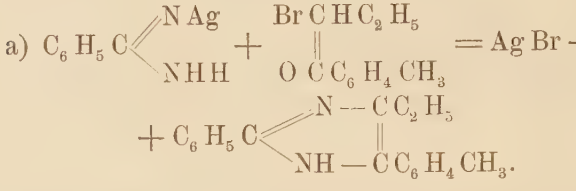
Zur Darstellung des erforderlichen Benzamidinsilbers löste ich 2 Mol. salpetersaures Silber (6,8 g) in ungefähr 50 ccm Wasser und goss diese Lösung in eine Auflösung von 1 Mol. salzsaurem Benzamidin (3,45 g)

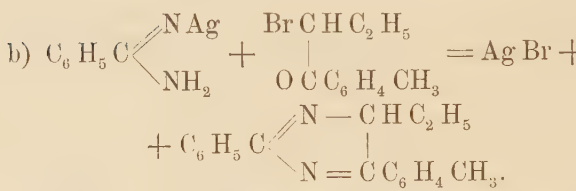
$$2\ AgNO_3 + C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}HCl = C_6H_5C\begin{matrix}=NAg\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + AgCl + 2\,HNO_3.$$

Da das gebildete Benzamidinsilber in der gleichfalls entstandenen Salpetersäure gelöst blieb, so bestand der dichte, weisse Niederschlag im Reaktionsgemisch nur aus Chlorsilber und wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Natronlauge im Überschuss das Benzamidinsilber in weissen Flocken ab; dasselbe wurde an der Saugpumpe von der Flüssigkeit getrennt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,5 g. Das weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Pulver wurde vor Licht geschützt aufbewahrt, da es sich sonst leicht bräunte.

Zu 2,4 g α-Brom-n-propyltolylketon (1 Mol.) fügte ich 3 g Benzamidinsilber, also etwas mehr als einem Mol. entspricht, setzte etwa 20 ccm wasserfreies Benzol hinzu und kochte die Mischung mit aufgesetztem Rückfluss-

kühler 24 Stunden lang auf dem Wasserbade. Ich verwendete deshalb etwas mehr Benzamidinsilber, um sicher alles Keton in Reaktion zu ziehen, das sonst vielleicht eine Reinigung des Reaktionsproduktes erschwert hätte. Die Umsetzung konnte nach folgenden zwei Gleichungen verlaufen:





Nachdem das entstandene Bromsilber und, wie ich vermutete, das noch unverbrauchte Benzamidinsilber abfiltriert worden war, wurde die Benzollösung eingedampft. Das hierbei zurückbleibende Produkt war nur teilweise in Alkohol löslich; es schieden sich nach dem Zusatz von Wasser aus dieser Lösung Krystalle ab, welche zwischen 210° und 212° C. schmolzen, deren geringe Menge jedoch eine weitere Untersuchung unmöglich machte. Der in Alkohol unlösliche Teil erwies sich als Silbersalz des erwarteten bezw. gebildeten Kondensationsproduktes, gab jedoch über die erfolgte Bindung keinen Aufschluss.

Silberbestimmung des erhaltenen Körpers

$C_6H_5(C_6H_4CH_3)C_3NNAg(C_2H_5)$.

0,1296 g Substanz lieferten 0,0384 g Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2Ag$:	Gefunden:
Ag 29,26 %.	29,62 %.

Bei einem zweiten Versuch verwendete ich den Molekulargewichten entsprechende Mengen, indem ich

4,8 g α-Brom-n-propyltolylketon auf 4,5 g Benzamidinsilber einwirken liess. Nach Zusatz von wasserfreiem Benzol kochte ich wiederum die Mischung auf dem Wasserbade mehrere Stunden und stellte sie längere Zeit beiseite. Es hatten sich nun weisse Krusten abgeschieden, welche beim Neigen des Kolbens, trotz des gebildeten Bromsilbers, deutlich zu sehen waren. Nachdem ich das Benzol abgegossen, erhitzte ich den Kolbeninhalt mit Alkohol längere Zeit, filtrierte die Lösung vom Bromsilber ab und versetzte sie mit Wasser. Nach einiger Zeit krystallisierten feine weisse Nadeln aus, welche, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser, bei 215° C. schmolzen.

Es war also, wie der Schmelzpunkt zeigte, keine der beiden isomeren Verbindungen a) oder b), sondern das vorher dargestellte, bei 215° C. schmelzende μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-Äthyl-Imidazol entstanden.

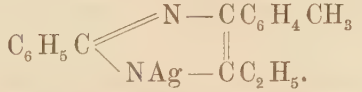
Kohlenwasserstoffbestimmung
von $C_6H_5(C_6H_4CH_3)C_3NNH(C_2H_5)$.

0,1093 g Substanz lieferten 0,3309 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C 82,44 %	82,56 %
H 5,87 %.	7,16 %.

Zur weiteren Charakterisierung vorgenannter Substanz stellte sich

das Silbersalz



her.

Die alkoholische Lösung des aus Benzamidinsilber und α-Brom-n-propyl-tolylketon dargestellten Produktes, welches sich mit dem μ-Phenyl-α-tolyl-β-äthyl-Imidazol identisch erwies, versetzte ich mit einigen Tropfen Ammoniak und konzentrierter Silbernitratlösung. Das sich

ausscheidende Silbersalz wurde analog der Behandlung der früher bereiteten Silberverbindungen ausgewaschen und getrocknet.

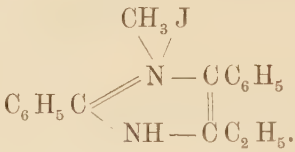
Silberbestimmung.

0,0938 g Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0282 g Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2Ag$:	Gefunden:
Ag 29,26 %.	28,99 %.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf obige Imidazole.

Jodmethylat des μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazols.



1 g μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol gab ich in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben zu 1 g Jodmethyl und etwa 20 g Methylalkohol. — Das Jodmethyl war vorher frisch destilliert worden. — Ich erhitzte nun die Mischung mit aufgesetztem Rückflusskühler über kleiner Flamme auf einem Asbestteller. Da wegen der Flüchtigkeit des Jodmethyls gut gekühlt werden musste, leitete ich das zufliessende Kühlwasser durch einen spiralig gewundenen Schlauch, welcher in einer Schale lag und mit Eisstückchen bedeckt war. Nach 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade bis zur Hälfte seines Volumens eingedampft und unter Umrühren in 100 g Äther gegossen. Aus dem Äther, welcher sich sogleich milchig trübte, schied sich bald ein gelbes, ölartiges Produkt ab, welches durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe nach mehreren Stunden fest wurde.

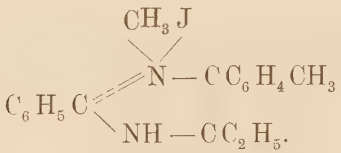
Zum Umkrystallisieren löste ich das abfiltrierte und getrocknete Produkt in wenig Alkohol und verteilte diese Lösung auf mehrere Gläser mit Äther, indem ich jedesmal nur soviel hinzutröpfelte, als zu einer schwachen Trübung des Äthers gerade hinreichend war. Durch verschiedene Versuche hatte ich festgestellt, dass gerade an den Stellen der Gefässwandung, welche mit einem Glasstabe gekratzt worden waren, sich besonders schöne, in Büscheln gruppierte weisse Nadeln abschieden. Diese Nadeln, welche mit Äther abgespült wurden, schmolzen bei 125 ° C., sie waren in Alkohol und kochendem Wasser löslich, ganz unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,0943 g Substanz lieferten 0,0574 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2J$:	Gefunden:
J 32,56 %.	32,88 %.

Jodmethylat des μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-Äthyl-Imidazol.



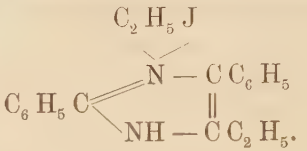
Was die Darstellung dieses Körpers anbetrifft, so verweise ich ganz auf diejenige der vorstehenden Verbindung, möchte jedoch hervorheben, dass auch hier die Ausbeute wesentlich von einer guten Kühlung abhing. Das aus kleinen weissen Krystallen bestehende Jodmethylat schmolz bei 140 ° C., war ebenfalls in Alkohol leicht lös. lich, unlöslich aber in Äther.

Jodbestimmung.

0,1291 g Substanz ergaben 0,0742 g AgJ.

Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2J$:	Gefunden:
J 31,43 %.	31,06 %.

μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol-Jodäthylat.



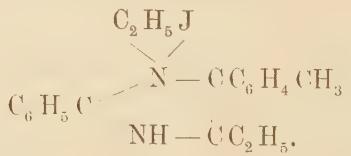
1 Mol. μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol (1,25 g) wurden mit 1 Mol. Jodäthyl (1,0 g) und etwa 20 g Methylalkohol in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben am Rückflusskühler 6 Stunden lang erhitzt. Die gelblich gewordene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade vollkommen eingedampft, mit wenig Alkohol aufgenommen und unter Umrühren in etwa 100 ccm Äther gegossen. Durch Reiben mit einem Glasstabe wurde die abgeschiedene zähe Masse bald fest und wurde aus ihrer Lösung in Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Äther krystallisiert abgeschieden. Die Darstellung dieses und auch des folgenden Additionsproduktes war insofern einfacher, weil das Jodäthyl einen höheren Siedepunkt hat. Die Ausbeute war besser als bei den Jodmethylaten; ich erhielt fast $^3/_4$ der theoretisch berechneten Menge, nämlich 1,5 g. Auch krystallisierte das Jodäthyladditionsprodukt besser, war aber in seinen sonstigen Eigenschaften dem Jodmethylat ähnlich; es schmolz bei 220 ° C.

Jodbestimmung.

0,1723 g Substanz lieferten 0,0998 g Ag J.

Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2J$:	Gefunden:
J 31,43 %.	31,30 %.

Jodäthyladditionsprodukt des μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-Äthyl-Imidazols.



Die Darstellung sowie die Art und Weise der Ab-

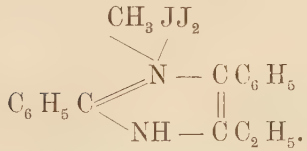
scheidung und des Umkrystallisierens entsprach in allen Stücken derjenigen des vorigen Körpers. Auch hier möchte ich die gute Ausbeute und Krystallisationsfähigkeit hervorheben. Das Produkt schmolz bei 225° C.

Jodbestimmung.

0,1736 g Substanz lieferten 0,0967 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{23}N_2J$:	Gefunden:
J 30,38 %.	30,10 %.

Perjodid.



0,5 g μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol erhitzte ich mit 1,0 g Jodmethyl und 3,0 g Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 150° C. Das dunkelbraunrot gefärbte Reaktionsprodukt wurde aus dem Rohr, welchem beim Öffnen brennbare Gase unter hohem Druck entströmten, in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade stark eingedampft. Der braune Rückstand löste sich beim Kochen in Alkohol auf und krystallisierte nach etwa 12 Stunden in Form von kleinen braunen, glänzenden Blättchen aus, welche behufs Reinigung noch einmal aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liess sich nicht feststellen, weil die Substanz bei annähernd 150° C. sich unter Blasenbildung und Abgabe von braunen Dämpfen zersetzte.

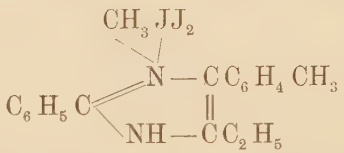
Wahrscheinlich lag kein einheitlicher Körper vor, denn die aus den Produkten verschiedener Darstellungen ausgeführten Analysen ergaben keine übereinstimmenden Resultate; jedenfalls ist die Möglichkeit, dass vielleicht das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Jod ersetzt worden ist, zu berücksichtigen.

Jodbestimmungen.

I. 0,1189 g Substanz lieferten 0,1211 g Ag J,
II. 0,1252 g Substanz lieferten 0,1333 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:	
für obige Formel:	I.	II.
J 59,16 %.	55,04 %.	54,04 %.

Die Darstellung des homologen Perjodides



geschah in derselben Weise, indem etwa 0,5 g α-Phenyl-α-p-Tolyl-β-äthyl-Imidazol mit 1,0 g Jodmethyl und etwa 3,0 g Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr bei 120° bis 150° C. 12 Stunden lang erhitzt wurden. Der braunrot gefärbte Inhalt der Röhre wurde ebenfalls auf dem Wasserbade eingedampft und mit heissem Alkohol aufgenommen. Nach etwa 12 Stunden hatten sich auch hier braune, glänzende Flitterchen abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei etwa 140° C. unter Zersetzung schmolzen.

Jodbestimmung.

0,1534 g Substanz ergaben 0,1675 g Ag J.

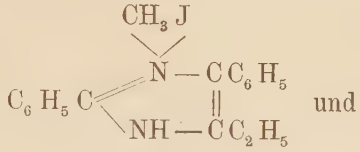
Stickstoffbestimmung.

0,1212 g Substanz ergaben bei 23° C. und 761 mm Druck 5,3 ccm feuchten Stickstoff.

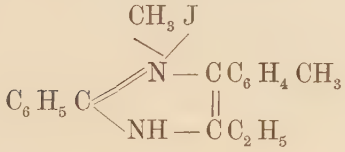
Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
J 57,90 %	58,90 %
N 4,25 %.	4,85 %.

Die Ausbeute bei der Darstellung der beiden Perjodide im Schiessrohr war nur gering. Versetzte ich die von den braunen Krystallflittern abfiltrierten Mutterlaugen mit einer hinreichenden Menge Äther bis zur Trübung, so

krystallisierten in beiden Fällen weisse Nadeln aus, welche sich durch ihre Schmelzpunkte mit den früher erhaltenen Jodmethyladditionsprodukten



und



identisch erwiesen.

Es waren also auch bei der Darstellungsweise im Schiessrohr als Hauptprodukte die beiden soeben formulierten Körper entstanden, welche ich vorher durch Erhitzen der Basen mit Jodmethyl am Rückflusskühler erhalten hatte.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Jodalkyladditionsprodukte und Austausch des Jods durch Chlor.

1 g μ-a-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol-Jodmethylat und feuchtes Silberoxyd im Überschuss schüttelte ich in einem kleinen Kölbchen mehrere Stunden lang. Als auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitratlösung zu einer filtrierten Probe der geschüttelten Mischung keine Halogenreaktion mehr erfolgte, filtrierte ich den aus Jodsilber und feuchtem Silberoxyd bestehenden Niederschlag ab, leitete Salzsäuregas in das Filtrat ein und fügte alsdann Platinchloridlösung hinzu. Nach einiger Zeit bildete sich das gelbe, krystallinische Platindoppelsalz, welches mit Alkohol und Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

Platinbestimmung.

0,1772 g Substanz ergaben 0,0303 g Pt.

Berechnet für $C_{36}H_{38}N_4Cl_4Pt$:	Gefunden:
Pt 17,19 %.	17,01 %.

Eine alkoholische Lösung von 0,5 g μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-äthyl-Imidazol-Jodmethylat schüttelte ich ebenfalls mit feuchtem Silberoxyd im Überschuss 6 Stunden mit der Schüttelmaschine und leitete, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alles Jod an Silber gebunden war, Salzsäuregas in das Filtrat ein. Nach Hinzuträufeln von Platinchloridlösung krystallisierte das gelbgefärbte Chloroplatinat aus, welches nach dem Auswaschen und Trocknen analysenrein war.

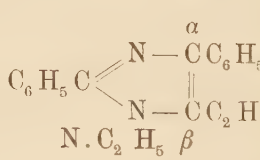
Platinbestimmung.

0,1513 g Substanz lieferten 0,0252 g Pt.

Berechnet für $C_{38}H_{42}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt 16,78 %.	16,65 %.

Das Chloradditonsprodukt rein zu erhalten, gelang mir nicht, ich erhielt bei diesbezüglichen Versuchen harzige Massen, welche auch nach längerer Zeit nicht fest werden wollten.

μ-α-Diphenyl-β-n-Diäthyl-Imidazol.



Von dem Jodäthyladditionsprodukt des μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazols wurden etwa 0,5 g in Alkohol gelöst und mit einer hinreichenden Menge von feuchtem Silberoxyd mehrere Stunden geschüttelt. Nachdem sich alles Jod mit dem Silber zu Jodsilber verbunden hatte, filtrierte

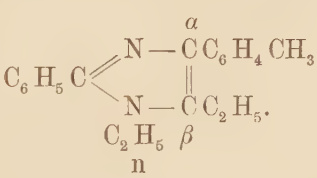
ich und engte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Hälfte seines Volumens ein. Durch tropfenweisen Zusatz von Wasser fielen ziemlich rasch weisse, schuppenförmige Krystalle aus. Der Körper wurde aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 199° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1721 g Substanz lieferten 0,5128 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C 81,15 %	81,26 %
H 7,24 %.	6,64 %.

μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-n-Diäthyl-Imidazol.



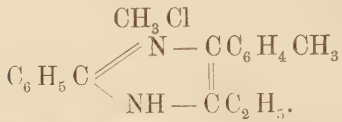
Das Jodäthyladditionsprodukt des μ-Phenyl-α-p-tolyl-β-äthyl-Imidazol wurde in Alkohol gelöst und in gleicher Weise, wie beim vorhergehenden Versuch, mit feuchtem Silberoxyd behandelt. Aus dem ebenfalls konzentrierten Filtrat schieden sich auf Zusatz von Wasser kleine weisse Krystalle aus, welche aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 217° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1746 g Substanz lieferten 0,5288 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C 82,75 %	82,59 %
H 7,58 %.	7,07 %.

μ-Phenyl-α-p-Tolyl-β-Äthyl-Imidazol-Chlormethylat.



Eine kleine Menge vom Jodmethyladditionsprodukt des μ-Phenyl-α-tolyl-β-äthyl-Imidazol wurde in Alkohol gelöst, mit feuchtem Silberoxyd mehrere Stunden geschüttelt und in das nunmehr halogenfreie Filtrat Salzsäuregas eingeleitet. Unter lebhafter Erwärmung hellte sich dabei die anfangs trübe Flüssigkeit auf und wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die zurückbleibenden gelblichen Krusten wurden in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung in etwa 100 ccm Äther gegossen. Anfangs trat nur Trübung ein, später aber schied sich ein krystallinisches Pulver ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther erhielt ich ein weisses Produkt mit dem Schmelzpunkt 153° C.

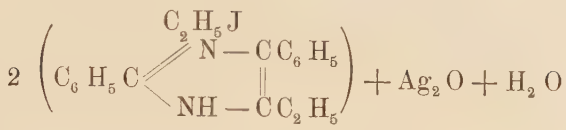
Chlorbestimmung.

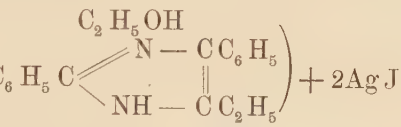
0,1925 g Substanz lieferten 0,0898 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2$:	Gefunden:
Cl 11,36 %.	11,54 %.

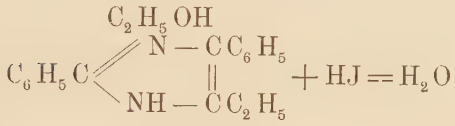
Um zu beweisen, dass in den mit feuchtem Silberoxyd behandelten Lösungen der Jodalkyladditionsprodukte wirklich die Ammoniumbasen vorhanden waren, schüttelte ich eine grössere Menge des bei 220° C. schmelzenden μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol-Jodäthylates mit feuchtem Silberoxyd und versetzte das alkalisch reagierende Filtrat mit starker gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure, welche etwas freies Jod enthielt.

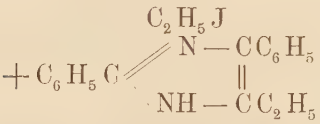
Die Umsetzungen verliefen wie folgt:





und





Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde darauf auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen. Nach 12stündigem Stehen hatten sich dunkelbraune Krusten abgeschieden, welche abfiltriert und getrocknet wurden. Die braune Farbe rührte von beigemengtem Jod her, es galt daher zunächst, eine Trennung des Jods von dem erwarteten Körper herbeizuführen. Da letzterer, wenn anders er identisch mit dem μ-α-Diphenyl-β-Äthyl-Imidazol-Jodäthylat war, auch in Äther unlöslich sein musste, so löste ich die braunen Krusten in wenig Alkohol und goss diese Lösung in Äther. Der Äther färbte sich sogleich braun, hielt also das Jod gelöst, während andererseits sich ein gelbliches Pulver abschied. Letzteres wurde abfiltriert, durch Kochen mit Äther am Rückflusskühler von Spuren noch anhaftenden Jods befreit und aus Alkohol und Äther, wie früher geschildert, umkrystallisiert.

Die feinen weissen Krystallnadeln schmolzen bei 220° C. und bewiesen hierdurch, sowie auch durch die

später ausgeführte Analyse ihre Übereinstimmung mit dem Jodäthyladditionsprodukt des μ-α-Diphenyl-β-äthyl-Imidazol, von welchem ich ausgegangen war.

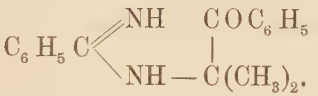
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1301 g Substanz lieferten 0,2666 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2J$:	Gefunden:
C 56,43 %	55,88 %
H 5,19 %.	4,52 %.

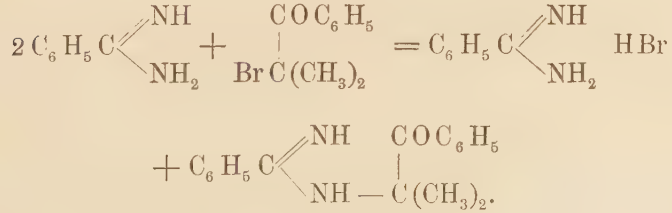
II.

Benzamidino-Isopropylphenylketon.



Zu 5 g Bromisopropylphenylketon (1 Mol.) fügte ich 6 g (2 Mol.) in Chloroform gelöstes Benzamidin hinzu, welches ich aus der entsprechenden Menge (7 g) salzsauren Benzamidins durch Abscheiden mit Natronlauge und Ausschütteln mit Chloroform nach früher angegebener Methode bereitet hatte.

Das Gemisch, welches sich von selbst schwach erwärmte, wurde in einem kleinen Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



umgerührt, damit das entstandene bromwasserstoffsaure Benzamidin vom Wasser gelöst und entfernt werden konnte. Nach mehrmaligem Auswaschen, das unter Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen wurde, erstarrte das Öl beim Abkühlen durch Eis zu einer amorphen, körnigen Masse. Öfters konnte ich das Erstarren erst dadurch erreichen, dass ich das kalte, fadenziehende Produkt auf Thonplatten strich und im Exsikkator über Chlorcalcium längere Zeit stehen liess.

Um den Körper zur Krystallisation zu bringen, wurde er in heissem Alkohol gelöst und vorsichtig bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten schieden sich watteähnliche Flocken von kleinen Krystallnadeln aus, welche nochmals aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert wurden. Sie waren leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Natronlauge und Petroläther; der Schmelzpunkt lag bei 172° C.

Kohlenwasserstoffbestimmungen.

I. 0,1478 g Substanz lieferten 0,4182 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

II. 0,1729 g Substanz lieferten 0,4857 g CO_2 und 0,1122 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

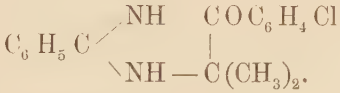
0,1479 g Substanz lieferten bei 23° C. und 764 mm Druck 14,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{18}ON_2$:	Gefunden: I.	II.
C 76,69 %	77,17 %	76,61 %
H 6,77 %	7,23 %	7,18 %
N 10,53 %.	10,80 %.	

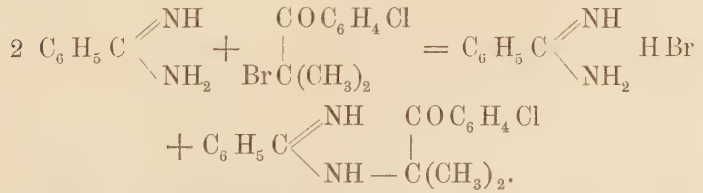
Um zu sehen, ob alles Brom des Bromketons in Reaktion getreten war, titrierte ich die Waschflüssigkeiten, welche das bromwasserstoffsaure Benzamidin enthielten, nach der Methode von Volhard mit Silbernitratlösung.

20 ccm von der auf 250 ccm ergänzten Lösung wurden mit 20 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung versetzt; zum Zurücktitrieren des unverbrauchten Silbers waren 12,7 ccm $^1/_{10}$ norm. Rhodanammoniumlösung notwendig, es waren demnach in der Flüssigkeit 1,27 g Brom enthalten. In den 3,5 g des Ketons, die ich für diesen Versuch verwandte, waren 1,23 g Brom enthalten. Die Differenz von 0,04 g ist dadurch erklärlich, dass ich zum Abwägen des Ketons eine nicht genaue Wage benutzt hatte.

Kondensation von Bromisopropylchlorphenylketon mit Benzamidin.



1 Mol. Bromisopropylchlorphenylketon (5 g) wurden mit der Lösung von 2 Mol. (6 g) Benzamidin in etwa 30 g Chloroform mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reaktionsgemisch vom Chloroform befreit, mit Wasser ausgewaschen und durch Abkühlen zur Erstarrung gebracht. Die Bildung des Körpers geschah entsprechend der Gleichung:



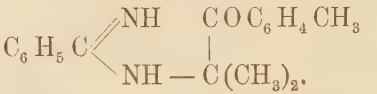
Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser erhielt ich kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 155° C. schmolzen, sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Äther lösten, in Wasser jedoch unlöslich waren.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1538 g Substanz lieferten 0,3814 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.

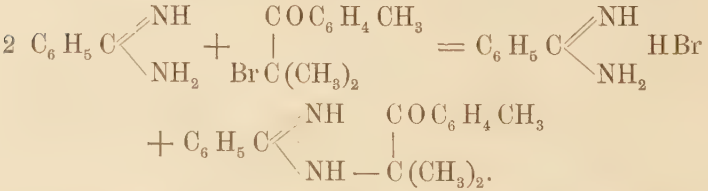
Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_2Cl$:	Gefunden:
C 67,88 %	67,62 %
H 5,65 %.	5,71 %.

Kondensation von Bromisopropyltolylketon mit Benzamidin.



Wie bei den vorhergehenden Kondensationen wurden auch hier 1 Mol. des Ketons (5 g) mit 2 Mol. Benzamidin (7 g) 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms, welches als Verdünnungsmittel angewendet worden war, und nach dem Auswaschen des gebildeten bromwasserstoffsauren Benzamidins mittelst Wasser erstarrte das gelbe dickflüssige Öl beim Abkühlen zu einer bröcklichen Masse, welche getrocknet und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert wurde.

Die Reaktion wird verdeutlicht durch die Formel:



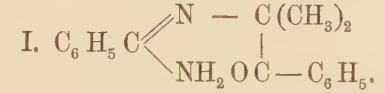
Die Substanz löste sich in Alkohol und Benzol beim Kochen, schwierig in Äther, in Wasser war sie unlöslich. Schmelzpunkt 175 ° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

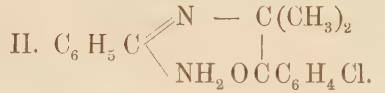
0,1256 g Substanz lieferten 0,3608 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}ON_2$:	Gefunden:
C 77,14 %	77,69 %
H 7,14 %.	6,82 %.

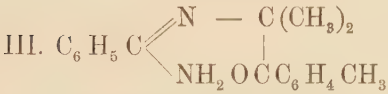
Bei Aufstellung der Formeln für die letzten drei Kondensationsprodukte war der Fall zu berücksichtigen, dass die Reaktion auch in anderem Sinne hätte vor sich gehen können, dass nämlich das Brom mit dem Wasserstoff der Imidgruppe ausgetreten wäre. Es hätten sich dann Isomere der oben genannten Verbindungen gebildet, und zwar:



I. $C_6H_5C(N-C(CH_3)_2)(NH_2OC-C_6H_5)$.



II. $C_6H_5C(N-C(CH_3)_2)(NH_2OCC_6H_4Cl)$.



III. $C_6H_5C(N-C(CH_3)_2)(NH_2OCC_6H_4CH_3)$.

Bei Annahme dieser Formeln war es nicht unmöglich, einen Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser zu bewirken und zwar in dem Sinne, wie ich es in den Formeln durch Nebeneinanderstellen der betreffenden Glieder zu verdeutlichen versuchte, und wie es in der Einleitung schon angegeben wurde.

Alle meine Bemühungen, Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser abzuspalten und dadurch einen Ringschluss herbeizuführen, verliefen resultatlos. Ich will die diesbezüglichen Versuche kurz beschreiben.

1) Eine Probe des Produktes I wurde im Reagiercylinder 1 Stunde lang im Paraffinbade auf 180° C. erhitzt. Die Masse, welche dabei geschmolzen war und sich bräunlich gefärbt hatte, wurde nach dem Erkalten aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, welchen die so erhaltenen Krystalle zeigten

(172° C.), wies darauf hin, dass der Körper unverändert geblieben war.

2) Ich erhitzte denselben Körper längere Zeit bei verschiedenen Temperaturen mit Chlorzink. Das hierdurch entstandene harzige Produkt liess sich auf keine Weise zur Krystallisation bringen.

3) Die bei 172° C. schmelzende Verbindung wurde mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt und darauf in Wasser gegossen. Die sich abscheidenden Öltropfen wurden bald trübe und undurchsichtig, wurden jedoch nicht fest. Desgleichen verlief ein Versuch,

4) durch konzentrierte Schwefelsäure eine Wasserabspaltung zu erreichen, resultatlos.

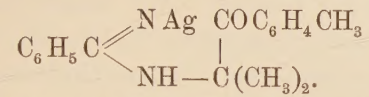
5) In einem kleinen Fraktionskolben, in welchem sich ein Thermometer befand, wurde die Substanz langsam erhitzt. Es destillierte nur wenig braungefärbtes Öl über, zwischen 250° und 300° C. entwickelten sich Dämpfe, welche nach Benzaldehyd rochen; bei 300° C. wurde der Versuch abgebrochen. Die im Kolben zurückgebliebene Masse, welche sich als in Alkohol schwer löslich erwies, wurde in Chloroform aufgenommen und krystallisierte aus dieser Lösung in Form von zarten, grauen Nädelchen aus, welche bei 230° C. schmolzen. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die nachfolgende Analyse liessen vermuten, dass der gefundene Körper mit Kyaphenin $(C_6H_5)_3C_3N_3$ identisch sei, dessen Schmelzpunkt auf 231° bis 233° C. angegeben wird.

Stickstoffbestimmung.

0,1074 g Substanz lieferten bei 21° C. und 767 mm Druck 12,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $(C_6H_5)_3C_3N_3$:	Gefunden:
N 13,63 %.	13,07 %.

Silbersalz des Benzamidin-Isopropyltolylketon.



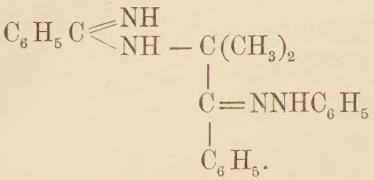
0,5 g des bei 175 ° C. schmelzenden Benzamidin-Isopropyltolylketons wurden in heissem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen einige Tropfen Ammoniak und konzentrierte Silbernitratlösung hinzugefügt. Der voluminöse, weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und im Trockenschrank bei 70 ° bis 90 ° C. getrocknet.

Silberbestimmung.

0,3714 g Substanz lieferten 0,1024 g Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{10}ON_2Ag$:	Gefunden:
Ag 27,90 %.	27,57 %.

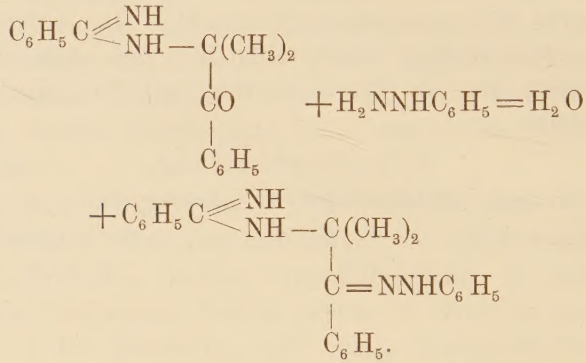
Das Phenylhydrazon des Benzamidin-Isopropylphenylketon



Eine kleine Menge des Benzamidin-isopropylphenylketons wurde in einem Kölbchen mit Phenylhydrazin übergossen und mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Um den Überschuss des Phenylhydrazins zu binden, setzte ich verdünnte Essigsäure hinzu und erwärmte wiederum, wobei die anfangs trübe Flüssigkeit klar wurde. Nach dem Erkalten hatten sich dunkle Öltropfen abgeschieden, welche an der Gefässwand fest hafteten. Ich goss die darüberstehende Flüssigkeit, welche essigsaures Phenylhydrazin gelöst enthielt, ab, spülte mit Wasser mehrmals nach

und brachte das harzige Produkt in demselben Kolben mit wenig Alkohol zur Lösung. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten gelbgefärbte Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 110° C. konstant blieb.

Es hatte sich also ein Hydrazon nach folgender Formel gebildet:



Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1259 g Substanz lieferten 0,3564 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{24}N_4$:	Gefunden:
C 77,52 %	77,20 %
H 6,74 %.	7,05 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Fr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie dem Herrn Dr. Fr. Kunckell für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.